

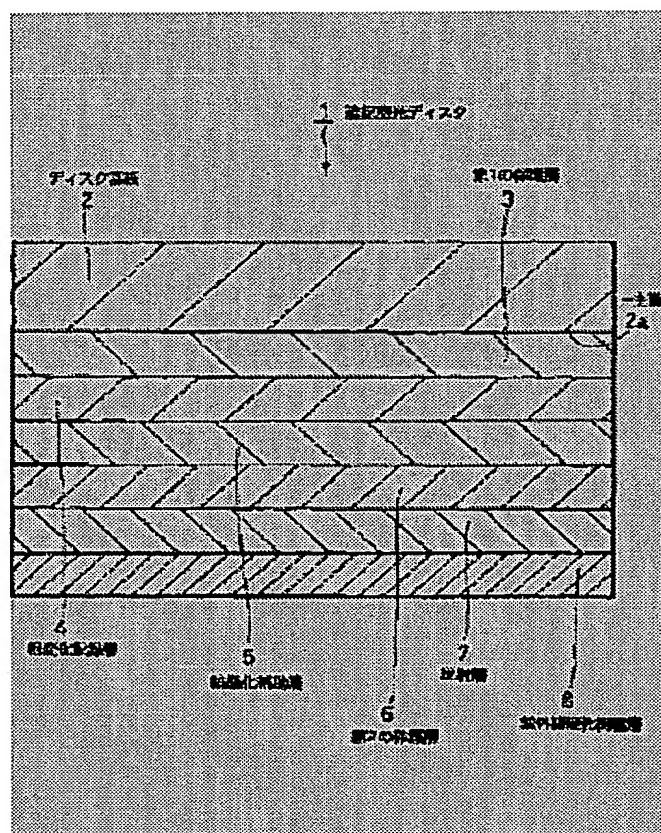
WRITE ONCE READ MANY OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent number: JP2002123977
Publication date: 2002-04-26
Inventor: HAYASHIBE KAZUYA; OWADA KATSUYA; FURUYA KAZUYUKI
Applicant: SONY CORP.; ASAHI KASEI CORP
Classification:
- **International:** G11B7/24; B41M5/26
- **European:**
Application number: JP20000318980 20001019
Priority number(s):

Abstract of JP2002123977

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a write once read many optical recording medium capable of controlling recording sensitivity as well as of improving corrosion resistance.

SOLUTION: In the write once read many optical recording medium obtained by stacking a first protective layer 3, a phase change recording layer 4 of 10-40 nm thickness so formed that it can record an information signal by a phase change, a crystallization promoting layer 5 and a reflecting layer 7 on a disk substrate 2, a second protective layer 6 of 1-100 nm thickness comprising SiN or ZnS-SiO₂ is disposed between the crystallization promoting layer 5 and the reflecting layer 7.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-123977
(P2002-123977A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 1 1 B 7/24	5 2 2	G 1 1 B 7/24	5 2 2 D 2 H 1 1 1
	5 0 1		5 2 2 A 5 D 0 2 9
	5 1 1		5 0 1 Z
	5 3 4		5 1 1
			5 3 4 J
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-318980 (P2000-318980)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000.10.19)

(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(71) 出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者 林部 和弥
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(74) 代理人 100082762
弁理士 杉浦 正知

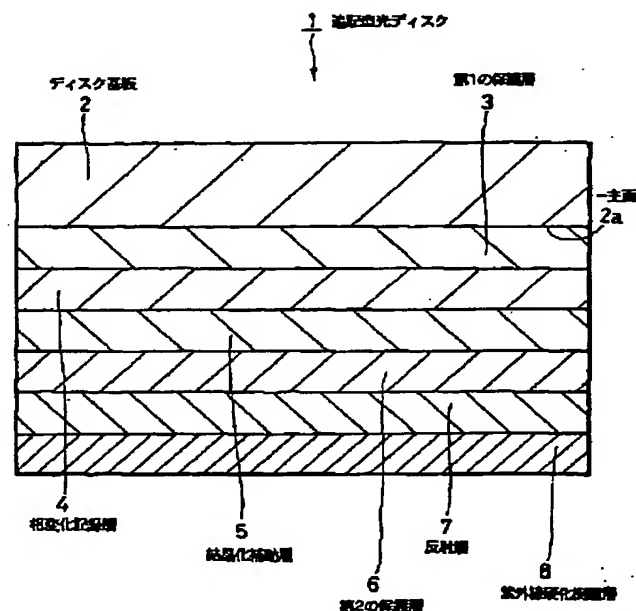
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 追記型光学記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 耐腐食性を向上させることができるとともに、記録感度を制御することができる追記型光学記録媒体を提供する。

【解決手段】 ディスク基板2上に、第1の保護層3、膜厚が10～40nmの相変化により情報信号を記録可能に構成された相変化記録層4、結晶化補助層5および反射層7を積層して構成した追記型光学記録媒体において、結晶化補助層5と反射層7との間に、SiNまたはZnS-SiO₂からなるとともに膜厚が1～100nmの、第2の保護層6を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ディスク基板上に第 1 の保護層が設けられ、
上記第 1 の保護層上に、相変化により情報信号を記録可能に構成された相変化記録層と結晶化補助層とが少なくとも積層された積層膜が設けられ、
上記積層膜上に、反射層が設けられ、
上記情報信号の記録が追記的に行われる追記型光学記録媒体において、
少なくとも、上記積層膜と上記反射層との間に、第 2 の保護層が設けられていることを特徴とする追記型光学記録媒体。

【請求項 2】 上記第 1 の保護層上に、上記相変化記録層と上記結晶化補助層とが順次積層され、上記結晶化補助層に接しつつ上記反射層が設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 3】 上記第 1 の保護層上に、上記結晶化補助層と上記相変化記録層とが順次積層され、上記相変化記録層に接しつつ上記反射層が設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 4】 上記第 2 の保護層が、誘電体からなることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 5】 上記第 2 の保護層の膜厚が 1 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 6】 上記相変化記録層が GeTe 系合金または GeSbTe 系合金からなることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 7】 上記相変化記録層の膜厚が 10 nm 以上 40 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 8】 上記第 1 の保護層の膜厚が 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 9】 上記結晶化補助層が、SnTe 合金、SnSe 合金、PbSe 合金、PbTe 合金、Bi₂Te₃ および Sb₂Te₃ からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の化合物を主成分として含む材料からなることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 10】 上記結晶化補助層の膜厚が 2 nm 以上 50 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 11】 上記反射層の膜厚が 20 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【請求項 12】 上記ディスク基板上の上記反射層表面に、合成樹脂からなる層が設けられていることを特徴とする請求項 1 記載の追記型光学記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、追記型光学記録媒体に関し、特に、相変化記録により情報の記録を追記的に行うようにした追記型光学記録媒体に適用して好適なものである。

【0002】

【従来の技術】光学記録層にレーザ光を照射することによりデータを記録および再生する光学情報記録媒体としては、一回だけ記録可能な追記型光ディスクと、記録された情報信号の消去と再記録ができる書き換え可能型光ディスクが知られている。

【0003】追記型光ディスクの記録原理としては、例えば、記録層に穴を開ける方法、記録層を熱変形させる方法、金属を合金化もしくは凝集させる方法、記録層を相変化させる方法、有機色素を感熱させる方法などが従来提案されてきた。

【0004】これらの方法のうち、追記型光ディスクとして最近良く利用されている CD-R (Compact Disc Recordable: 追記型 CD) は、ディスクの反射率が 65 % 以上であることが要求されることから、主に有機色素を感熱させる方法を記録原理としている。その理由は、この有機色素を感熱させる方法以外の記録原理では、記録層の光学定数が適切な値であること、高い反射率を有しながら記録可能であることの 2 点を同時に満たすことができないからである。

【0005】また、記録密度が CD-R より高い DVD-R (Digital Versatile Disc Recordable: 追記型 DVD) も、製品化されている。この DVD-R においては、ディスクの反射率を CD-R ほど高くする必要はない。ところが、依然として有機色素を感熱させる方法を主な記録原理としている。この理由は以下の通りである。DVD-R は、記録方式がマークエッジ記録 (ビットエッジ記録) であるとともに、高密度に記録される。そのため、記録マーク (記録ビット) は、エッジが設定位置に正しい形状で鮮明に形成される必要がある。そして、有機色素を感熱させる方法以外の記録原理で、このようなマークエッジの制御を行うことは困難であった。

【0006】しかしながら、有機色素を感熱させる方法による記録原理においては、記録するレーザ光の波長依存性が高く、波長が数十 nm 変動しただけで記録および再生ができなくなるといった問題がある。また、有機色素を採用した追記型光ディスクに対して高密度記録が可能なレーザ光の波長は、従来の光ディスクに対する記録用の波長とは異なってしまう。そのため、ディスクドライブを従来の製品と共用できず、互換性が低いという問題もある。

【0007】一方、記録層を相変化させる記録原理を利用した追記型光ディスクも、数多く製品化されている。この場合、記録層材料として、照射するレーザ光の強度の相違により、結晶と非晶質との間で相変化が生じる材料を用いる。この記録原理においては、有機色素を感熱

させる記録原理よりも、記録するレーザ光の波長依存性が低いという利点を有する。

【0008】このタイプの光ディスクの構造としては、記録層の上に金属の反射層を設けたものが提案されてきた（特開昭62-154341号公報、特開昭63-176185号公報）。これらの文献によれば、記録層上にアンチモン（Sb）、テルル（Te）またはビスマス（Bi）を主成分とする反射層を設けることにより、感度を高くするとともに、光学的なコントラストが高くなるようにしている。

【0009】しかしながら、これらの提案で挙げられた反射層材料は、記録方式がマークポジション記録（ピットポジション記録）の場合に好適なものである。マークポジション記録はマークエッジ記録と異なり、記録マークのエッジを精密に制御する必要がない。そして、記録層上にSb、TeまたはBiを主成分とする反射層を設けたとしても、記録マークのエッジ制御性は良好にならないので、これらの提案は、記録方式がマークエッジ記録の場合には不適である。

【0010】また、特開昭60-164937号公報には、記録感度の向上を図るために、光ディスクの記録層を、二つの相変化層の間に光吸収層を有する3層構造とする方法が記載されている。相変化層は、セレン（Se）単体、Se化合物、またはSe合金で構成される。また、吸収層は、Bi単体、Te単体、またはこれらの合金で構成される。しかしながら、この方法であっても記録方式がマークエッジ記録の場合に適したものではない。

【0011】また、特開昭60-28045号公報には、記録層の構成を2層構造とした情報記録媒体が記載されている。記録層を構成する第1の層は、カルコゲナイドガラス（例えば、Te、Bi、Sb、インジウム（In））またはそれらの化合物（例えばBi-Te）からなる。この媒体の記録原理は、上述した金属を合金化もしくは凝集させる方法である。

【0012】また、特開平9-66668号公報には、記録層の構成が3層構造である光ディスクが開示されている。記録層は、基板側からSb-Se系薄膜、Bi-Te系薄膜、Sb-Se系薄膜で構成されている。この媒体の記録原理は、上述した金属を合金化もしくは凝集させる方法である。

【0013】また、特開平5-342629号公報には、Te-Ge-Sb系合金からなる記録層に接して、Te単体、Se合金、または記録層よりTe含有率の高いTe-Ge-Sbからなる補助層を有する情報記録媒体が記載されている。この媒体においては、記録層を結晶から非晶質へ相変化されることにより記録が行われる。そのため、この媒体に対しては、初回から安定的な記録が行われるように、出荷前に、記録層を一様な結晶状態にする初期化工程が行われる。補助層はこの初期化

工程を簡素化するために設けられている。また、この媒体は書換可能型である。

【0014】また、最近公開されたWO99/30908公報には、相変化記録層と界面層（結晶化補助層）とを有する追記型光学情報記録媒体が開示されている。この追記型光学情報記録媒体においては、相変化記録層が界面層の単位格子を反映して結晶化することにより記録マークが形成される。このため、エッジの制御性が高くマークエッジ記録方式に適したマーク形成が可能となった。

10

【0015】このとき、相変化記録層の材料としては、記録信号の向上のため、結晶化速度が速く、結晶化前後の光学的コントラストが大きい材料が選ばれる。また、界面層の材料としては、相変化記録層の結晶化を補助するために、結晶化後の相変化記録層と格子定数が近い材料が選ばれている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】このような条件を満たす材料を用いた追記型光学記録媒体としては、上述のWO99/30908公報において、相変化記録層の材料としてGdSbTe系合金、界面層の材料としてSnTe系合金を用いるようにした媒体が例示されている。しかしながら、本発明者の鋭意検討から得た知見によれば、このような光学記録媒体においては、記録時に要する光の強度が高く、感度が悪くなってしまう。

【0017】さらに、本発明者の鋭意検討から得た知見によれば、上述した光学記録媒体においては、腐食が生じやすく、この光学記録媒体における信頼性を十分に確保することが困難であった。

30

【0018】したがって、この発明の目的は、耐腐食性を向上させることができるとともに、記録感度を制御することができる追記型光学記録媒体を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術が有する上述の課題を解決すべく、鋭意検討を行った。以下にその概要を説明する。

【0020】すなわち、上述したように、従来の追記型光学記録媒体においては、結晶化補助層と反射層とが接触した構造や、相変化記録層と反射層とが接触した構造になっていた。本発明者はこの点に着目し、追記型光学記録媒体において腐食が生じやすいのは、結晶化補助層および反射層における互いのイオン化傾向が異なっており、イオン化傾向の異なる2つの金属を接触させていることにより、記録媒体の基板に水分が微量に存在した場合であっても、そのイオン化傾向の違いによって、腐食が生じてしまうことを想起した。

40

【0021】また、上述したように、相変化記録層と結晶化補助層とは、それらの層における格子定数が互いに近くなるように材料が選ばれる。相変化記録層の材料と

50

しては、記録信号特性の向上のために結晶化速度の速い材料、例えばGeTeが選ばれる。また、結晶化補助層の材料としては、上述したように例えばSnTeが選ばれる。ところが、このような光学記録媒体においては、記録時に要するレーザ光の強度が高く、感度が悪くなる。

【0022】本発明者の知見によれば、光ディスクの記録感度を向上させるためには、相変化記録層や結晶化補助層の組成を変化させる方法が考えられる。ところが、このような方法では、相変化記録層と結晶化補助層との格子定数がずれてしまったり、結晶化速度が低下してしまったりという弊害が生じてしまう。そして、この弊害をさけるためには、他の方法により記録感度を改善することが望ましい。

【0023】そこで、本発明者がさらなる実験および鋭意検討を行った結果、光学記録媒体における腐食を防止するための方法として、少なくとも結晶化補助層および反射層の間に、保護層を設ける方法を想起するに至った。さらに、これによって、相変化記録層や結晶化補助層の組成を変化させることなく、記録感度を是正することができることを知見するに至った。

【0024】すなわち、上記目的を達成するために、この発明は、ディスク基板上に第1の保護層が設けられ、第1の保護層上に、相変化により情報信号を記録可能に構成された相変化記録層と結晶化補助層とが少なくとも積層された積層膜が設けられ、積層膜上に、反射層が設けられ、情報信号の記録が追記的に行われる追記型光学記録媒体において、少なくとも、積層膜と反射層との間に、第2の保護層が設けられていることを特徴とするものである。

【0025】この発明において、典型的には、第1の保護層上に、相変化記録層と結晶化補助層とが順次積層され、結晶化補助層に接しつつ反射層が設けられている。

【0026】この発明において、典型的には、第1の保護層上に、結晶化補助層と相変化記録層とが順次積層され、相変化記録層に接しつつ反射層が設けられている。

【0027】この発明において、典型的には、良好なシグナルを得るとともに、光学的なコントラストを良好な状態に維持し、熱的な拡散を抑制するために、相変化記録層の膜厚は10nm以上40nm以下に選ばれる。

【0028】この発明において、第1の保護層は、典型的には、屈折率が2.1程度の硫化亜鉛・酸化シリコン混合体(ZnS-SiO₂)、または屈折率が2.0程度の窒化シリコン(SiN、Si₃N₄)からなるが、その他の材料を用いることも可能である。また、この発明において、典型的には、第1の保護層の膜厚は、200nm以下である。

【0029】この発明において、典型的には、第2の保護層は、誘電体からなり、好適には、屈折率が2.1程度のZnS-SiO₂、または屈折率が2.0程度の窒

化シリコン(SiN、Si₃N₄)からなる。また、この発明において、典型的には、第2の保護層の膜厚は、1nm以上100nm以下である。

【0030】この発明において、典型的には、反射層の膜厚は、20nm以上100nm以下である。

【0031】この発明において、記録マークの再生光に対する安定性を向上させるとともに、マークエッジ記録で高密度記録を行う場合に良好なジッター特性を確保するために、典型的には、相変化記録層は、Te-Ge-Sb系合金(Te、Ge及びSbにこれら以外の元素が含まれていてもよい)からなり、その組成は、図5に示す、TeとGeとSbとの3成分の組成を座標(Te, Ge, Sb)で示す三角グラフで、A(0.475, 0.05, 0.475)、B(0.665, 0.05, 0.285)、C(0.60, 0.40, 0)、D(0.40, 0.60, 0)の4点に囲まれた範囲(点Aの組成はTe_{47.5}Ge₅Sb_{47.5}、点Bの組成はTe_{66.5}Ge₅Sb_{28.5}、点Cの組成はTe₆₀Ge₄₀、点Dの組成はTe₄₀Ge₆₀)にあり、好適には、相変化記録層の直上または直下に、PbSe、PbTe、SnSe、SnTe、Bi₂Te₃およびSb₂Te₃からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を主成分として含む結晶化補助層が設けられている。また、相変化記録層の組成が、図5の三角グラフで、点Aと点Bとを結ぶ直線より外側である(すなわちGeの含有率が5原子%未満である)と、結晶化温度が低くなって、記録マークの形成されていない部分(未記録部分)が再生光で結晶化され易くなる。その結果、記録マークと未記録部分との境界が鮮明でなくなって、記録マークが劣化する恐れがある。また、相変化記録層の組成が、図5の三角グラフで、点Bと点Cとを結ぶ直線より外側、および点Dと点Aとを結ぶ直線より外側であると、ジッター特性が悪化する。また、相変化記録層の組成が、図5の三角グラフで、点A B C Dに囲まれた範囲内ではあるが、点Aと点Bとを結ぶ直線に近い組成(すなわちGeの含有率が5原子%以上ではあるが、比較的少ない組成)であると、非晶質状態と結晶状態とでの光学定数の差が小さくなる。その結果、再生信号の振幅が減少するため、信号品質の点から好ましくない。

【0032】この発明において、相変化記録層の組成のより好ましい範囲は、図5と同様の三角グラフである図6で、座標(Te, Ge, Sb)がそれぞれ、E(0.47, 0.30, 0.23)、F(0.58, 0.30, 0.12)、G(0.56, 0.44, 0)、H(0.44, 0.56, 0)の範囲である。点Eの組成は、Te₄₇Ge₃₀Sb₂₃であり、点Fの組成はTe₅₈Ge₃₀Sb₁₂であり、点Gの組成はTe₅₆Ge₄₄であり、点Hの組成はTe₄₄Ge₅₆である。

【0033】この発明において、相変化記録層の組成のより好ましい範囲は、図5と同様の三角グラフである図

7で、座標 (Te, Ge, Sb) がそれぞれ、J (0.47, 0.40, 0.13)、K (0.55, 0.40, 0.05)、L (0.52, 0.48, 0)、M (0.44, 0.56, 0) の4点に囲まれた範囲である。点Jの組成はTe₄₇Ge₄₀Sb₁₃であり、点Kの組成はTe₅₅Ge₄₀Sb₅であり、点Lの組成はTe₅₂Ge₄₈であり、点Mの組成はTe₄₄Ge₅₆である。

【0034】この発明において、具体的には、相変化記録層の材料としては、Ge-Te、Te-Sb、Te-Ge-Sb、Te-Ge-Sb-Pd、Te-Ge-Sb-Cr、Te-Ge-Sb-Bi、Te-Ge-Sn-O、Te-Ge-Sb-Se、Te-Ge-Sn-Au、In-Sb-Te、In-Sb-Se、Te-Ge-Se-Sn、In-Sb-Te-Ag、In-Se、Te-Biなどを用いることができる。

【0035】この発明において、具体的には、結晶化補助層の材料としては、リン化トリウム (ThP)、硫化ランタン (LaS)、スカンジウム・アンチモン (ScSb)、トリウム・セレン (ThSe)、カルシウム・セレン (CaSe)、硫化鉛 (PbS)、スカンジウム・ビスマス (ScBi)、ヒ化トリウム (ThAs)、BiSe、ヒ化インジウム (InAs)、イットリウム・テルル (YTe)、ガリウム・アンチモン (GaSb)、PbSe、スズ・アンチモン (SnSb)、アルミニウム・アンチモン (AlSb)、ヨウ化銅 (CuI)、ストロンチウム・セレン (SrSe)、SnTe、トリウム・アンチモン (ThSb)、CaTe、硫化バリウム (BaS)、LaTe、PbTe、BiTe、SrTe、ヨウ化銀 (AgI)、Sb₂Te₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃などを用いることができるが、必要に応じて、その他の材料を用いることも可能である。

【0036】この発明において、より好適には、結晶化補助層は、PbSe、PbTe、SnSe、SnTe、Bi₂Te₃、およびSb₂Te₃からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を主成分とするものである。結晶化補助層は、これらの化合物のいずれか一つ以上の混合により混晶状態となっているものであってもよい。追記型光学記録媒体の保存寿命の観点からは、これらの化合物のうちSnTeを結晶化補助層の主成分とすることが好ましい。また、この発明において、結晶化補助層は、上述の特定の化合物を主成分とするものであり、これら以外の物質を含むこともできる。この場合には、結晶化補助層を構成する物質全体における、上述した特定の化合物の含有率を50体積%以上とする。上述した特定の化合物の含有率が50体積%未満であると、相変化記録層の結晶化が良好になされずに、再生光のジッター特性が悪化する恐れがある。結晶化補助層中の上述した特定の化合物の含有率は、70体積%以上であることが好ましい。また、この発明において、典型的には、結晶化補助層の膜厚は、2nm以上50nm以下である。

【0037】この発明において、マークエッジ記録による記録マークの長さの制御を精密に行うようにするために、典型的には、相変化記録層を透過した光を反射させる反射層は、熱伝導率が50W/m・K以上である材料で構成することが好ましい。そして、熱伝導率が50W/m・K以上である材料としては、Al、Cr、Ni、Au、Hf、Pd、Ta、Co、Mo、W、Cu、およびTiからなる群より選択される金属、またはこれらの金属の合金が挙げられる。これらの材料のうち、種々の観点から反射層材料として好ましいものは、Al-Ti合金、Al-Cr合金、Al-Ta合金、Al-Pd合金、Al-Cu合金、Ti-Al合金、Ti-V合金、Ti-Pd-Cu合金、Ag合金などである。これらの合金の組成比は、要求される特性に応じて設定される。

【0038】この発明において、典型的には、ディスク基板上の反射層の上面 (ディスク基板とは反対側の面) には、反射層の保護と強化のために、紫外線硬化型の樹脂 (ウレタン系、アクリル系、シリコン系、ポリエステル系など) やホットメルト系の接着剤などからなる合成樹脂層を設けることが好ましい。

【0039】この発明において、典型的には、反射層の材料として、Al、Cr、Ni、Au、ハフニウム (Hf)、パラジウム (Pd)、タンタル (Ta)、コバルト (Co)、Mo、W、Tiなどの金属、またはこれらの金属からなる合金などを用いることができるが、必要に応じて、その他の材料を用いることも可能である。

【0040】この発明において、第1の保護層、相変化記録層、結晶化補助層、第2の保護層および反射層は、典型的には、スパッタリング法により成膜されるが、その他の成膜方法を用いることも可能であり、具体的には、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、エピタキシャル成長法、化学気相成長 (CVD) 法、物理気相成長 (PVD) 法などあらゆる方法を用いることが可能である。

【0041】上述のように構成されたこの発明による追記型光学記録媒体によれば、少なくとも結晶化補助層と反射層との間に、第2の保護層を設けるようにしていることにより、結晶化補助層と反射層との間において、腐食の発生する反応を生じにくくすることができる。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。図1に、この一実施形態による追記型光ディスクを示す。

【0043】図1に示すように、この一実施形態による追記型光ディスク1は、ディスク基板2の一主面2a上に、第1の保護層3、相変化記録層4、結晶化補助層5、第2の保護層6、反射層7および紫外線硬化樹脂層8が順次積膜されて構成されている。

【0044】ディスク基板2は、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはアクリル系樹脂などのプラスチック材料や、ガラスなどからなる。このディス

ク基板 2 の材料としては、少なくとも情報信号の記録／再生に用いられるレーザ光が透過可能な材料が選ばれる。さらに、コストなどの観点からはプラスチック材料を用いるのが望ましく、この一実施形態においては、例えばポリカーボネートからなる。また、このディスク基板 2 の厚さは例えば 1.2 mm 程度である。また、このディスク基板 2 の一主面 2 a には、凸部（ランド）および凹部（グループ）がトラック状に形成されている。ここで、この凹凸の溝トラックにおけるトラックピッチ（Tp）は、例えば 0.77 μm である。この一実施形態においては、グループ深さは例えば 70 nm であり、グループ幅は例えば 0.77 μm である。

【0045】また、第 1 の保護層 3 の材料は、記録／再生用のレーザ光に対して吸収能（吸収率）が低い材料、具体的には、消衰係数 k が 0.3 以下の材料より構成することが好ましく、耐熱性の観点をも考慮すると、例えば $ZnS-SiO_2$ （特に、そのモル比率が約 4:1 のもの）を挙げることができる。また、第 1 の保護層 3 の膜厚は 200 nm 以下に選ばれ、この一実施形態においては、例えば 10 nm に選ばれる。

【0046】また、相変化記録層 4 は、例えば GeTe 合金からなる。ここで、相変化記録層 4 の膜厚は、具体的には 10~40 nm から選ばれ、この一実施形態においては、例えば 20 nm に選ばれる。なお、この相変化記録層 4 の膜厚に関する詳細は後述する。

【0047】また、結晶化補助層 5 の材料は、SnTe 合金、SnSe 合金、PbSe 合金、 Bi_2Te_3 および Sb_2Te_3 からなる群より選ばれた少なくとも 1 種類の化合物を主成分として含む材料であり、具体的には、上述した特定の化合物の含有率を 50 体積%以上、より好適には 70 体積%以上としたものである。そして、この一実施形態において、結晶化補助層 5 は、例えば SnTe から構成される。また、結晶化補助層 5 の膜厚は、記録層 4 に接して均一に接触していることが望ましく、膜厚が非常に小さい膜であっても良いが、膜厚が厚くなるとともに、例えば光学的に吸収能が高い材料や、熱伝導率が小さい材料や、熱容量の小さい材料は、記録層 4 に熱をこもらせてしまうため、再生光による劣化を招き、悪影響を及ぼしてしまうため、典型的には、2~50 nm の範囲、好適には、2~10 nm の範囲から選ばれ、この一実施形態においては、例えば 10 nm に選ばれる。

【0048】また、第 2 の保護層 6 の材料は、記録／再生用のレーザ光に対して吸収能が低い材料、具体的には、消衰係数 k が 0.3 以下の材料より構成することが好ましく、耐熱性の観点をも考慮すると、例えば $ZnS-SiO_2$ （特に、そのモル比率が約 4:1 のもの）を挙げることができる。なお、この一実施形態においては、第 1 の保護層 3 と第 2 の保護層 6 を互いに同種の材料（ $ZnS-SiO_2$ ）から構成したが、それぞれ互い

に異なる材料を用いることも可能であることは、言うまでもない。また、第 2 の保護層 6 の膜厚に関しては、後述する。

【0049】また、反射層 7 は、例えば Al 合金からなり、この一実施形態においては、例えば AlTi 合金からなる。また、反射層 7 において、その膜厚を 20 nm 未満にすると、相変化記録層 4 において生じる熱の拡散が十分にできず、熱冷却が不十分になってしまう。他方、反射層 7 の膜厚を 100 nm より大きくすると、熱特性や光学的な特性に影響が生じるとともに、反射層 7 に生じる応力により、スキューなどの機械的特性に影響を与えてしまい、所望の特性を得ることができなくなってしまう。したがって、反射層 7 の膜厚は、具体的には 20~100 nm から選ばれ、この一実施形態においては、例えば 60 nm に選ばれる。

【0050】また、紫外線硬化樹脂層 8 は、紫外線照射により硬化された紫外線硬化樹脂からなる。

【0051】次に、以上のように構成されたこの一実施形態による追記型光ディスク 1 の製造方法について説明する。

【0052】すなわち、まず、例えば射出成形法により、案内溝（凹凸溝トラック）を設けた清浄なディスク基板 2（厚さ 1.2 mm、トラックピッチ 0.77 μm、溝幅 0.77 μm、溝深さ 70 nm）上に、例えばスパッタリング法により、例えば $ZnS-SiO_2$ からなる第 1 の保護層 3、例えば GeTe 合金からなる相変化記録層 4、例えば SnTe からなる結晶化補助層 5、例えば $ZnS-SiO_2$ からなる第 2 の保護層 6、AlTi 合金からなる反射層 7 を順次成膜する。その後、反射層 7 表面に、例えばスピコート法やロールコート法などにより、紫外線硬化樹脂層 8 を形成する。以上により、追記型光ディスク 1 が製造される。相変化記録層 4 は、成膜後の組成が例えば Ge₅₀Te₅₀ となるように組成が調整された GeTe 合金ターゲットを用いて成膜される。

【0053】本発明者は、以上のように構成、製造されたこの一実施形態による追記型光ディスク 1 において、第 2 の保護層 6 の膜厚を、0 nm（第 2 の保護層 6 を設けない場合）、5 nm、10 nm、および 20 nm とした追記型光ディスク 1 を、それぞれ複数枚製造し、それらの複数枚の追記型光ディスク 1 における耐腐食性および最適記録パワーの実験を行った。

【0054】まず、耐腐食性の実験においては、第 2 の保護層 6 の膜厚を 0 nm とした第 1 の光ディスクと、第 2 の保護層 6 の膜厚を 10 nm とした第 2 の光ディスクとを、温度が 80℃で湿度が 85%の恒温槽内に放置し、追記型光ディスクにおける 1 枚当たりの腐食の発生個数と、その腐食の大きさの最大値とを測定した。その結果を、以下の表 1 に示す。なお、表 1 において、追記型光ディスク 1 枚当たりの個数は、腐食個数の平均値で

あり、その下方の数値は、腐食の大きさの最大値を示す。

*【0055】

*【表1】

耐腐食テスト時間	0時間	130時間	520時間
第1の光ディスク	なし	光ディスク1枚当たり 2-3個 500 μ m	光ディスク1枚当たり 数10個 1mm以上
第2の光ディスク	なし	光ディスク1枚当たり 0.3個 50 μ m	光ディスク1枚当たり 0.6個 1 μ m以下

【0056】表1から、第2の保護層6が設けられていない第1の光ディスクに比して、膜厚が10nmの第2の保護層6が設けられた第2の光ディスクにおいて、恒温槽内に130時間放置した後の腐食の発生が1/10程度に低減していることが分かる。さらに、追記型光ディスク1の放置時間を4倍とし、恒温槽内に520時間放置した後においては、第1の光ディスクが、追記型光ディスク1枚当たり数10個の腐食が生じ、その腐食の最大値が1mm以上であるのに対し、第2の光ディスクは、腐食の発生個数が追記型光ディスク1枚当たり0.6個であり、その腐食の最大値も150 μ m以下となり、腐食が大幅に低減していることが分かる。すなわち、この一実施形態による追記型光ディスクにおいて

※は、ほとんど腐食が発生しないことが分かる。

10 【0057】次に、この一実施形態による追記型光ディスク1において、第2の保護層6の膜厚を0nm、5nm、10nmおよび20nmに種々変えた、それぞれの追記型光ディスク1を、9.5m/sの線速度で回転させ、波長660nm、NA=0.575の光学系を用いて、この追記型光ディスク1にマーク長が0.42 μ mの単一マークを記録した。そして、このときの最適記録パワーにおける、第2の保護層6の膜厚依存性の測定を行った。その結果を、表2に示す。

【0058】

20 【表2】

第2の保護層の膜厚	0nm	5nm	10nm	20nm
最適記録パワー	11.5mW	11.0mW	10.0mW	9.0mW

【0059】表2から、第2の保護層6の膜厚を大きくすることにより、最適記録パワーが低減することが分かり、記録感度の向上が可能となることが分かる。

【0060】次に、ZnS-SiO₂からなる第1の保護層3の膜厚を10nm、SnTeからなる結晶化補助層5の膜厚を10nm、ZnS-SiO₂からなる第2の保護層6の膜厚を10nm、AlTiからなる反射層7の膜厚を60nmとし、GeTeからなる相変化記録層4の膜厚を10~40nmの範囲内でさまざまに変えた種々の追記型光ディスク1を製造した。そして、それぞれの追記型光ディスク1を、9.5m/sの線速度で回転させ、波長660nm、NA=0.575の光学系を用いて、これらの追記型光ディスク1にマーク長が0.42 μ mの単一マークを記録し、そのときのキャリアを測定した。その結果を、図2に示す。なお、図2においては、ランドを「▲」で示し、グループを「●」で示す。

【0061】図2から、ランドとグループとの最適値は若干異なっているが、GeTe系合金からなる相変化記録層4の膜厚としては、10nm以上40nm以下の範囲内が望ましいことが分かる。すなわち、相変化記録層4の膜厚における10~40nmの範囲は、良好なシグナルを得ることができる範囲であると考えられる。そして、この範囲外の膜厚では、光学的なコントラストが小さくなることや熱的な拡散が大きくなるため、好ましく

ないと考えられる。

【0062】さらに、本発明者は、光学的なコントラストの変化を調べるために、上述におけると同様にして、相変化記録層4の膜厚をさまざまに変化させた場合の反射率を、有効フレネル係数法を用いて算出した。この結果を図3に示す。なお、図3において、縦軸は、キャリアの値と比較可能にするために相対的なデシベル(dB)表示とした。

【0063】図3から、相変化記録層4の膜厚が20nm程度のときに、振幅が最大になることが分かり、図2に示す実験測定値に類似していることが分かる。

【0064】また、本発明者は、光学的なコントラストの変化を調べるために、ZnS-SiO₂からなる第1の保護層3の膜厚を10nm、GeTeからなる相変化記録層4の膜厚を最適値の20nm、SnTeからなる結晶化補助層5の膜厚を10nm、AlTiからなる反射層7の膜厚を60nmとした追記型光ディスクにおいて、ZnS-SiO₂からなる第2の保護層6の膜厚を0~200nmの範囲内でさまざまに変化させた場合の反射率を、有効フレネル係数法を用いて算出した。この結果を図4に示す。

【0065】図4から、第2の保護層6の膜厚を120nm程度とした場合に、振幅が極小値になることが分かり、100nmより大きくすると記録感度が上がりすぎて信号特性の悪化が顕著になってしまうことが分かる。

また、第2の保護層6の膜厚を、1nmよりも小さくすると、膜自体が島状構造になってしまい均一な膜を形成することが困難になってしまう。そのため、光学的なコントラストを考慮に入れると、第2の保護層6の膜厚は1~100nmが好ましいことが分かる。

【0066】以上説明したように、この一実施形態によれば、ディスク基板2上に、第1の保護層3、相変化記録層4、結晶化補助層5、および反射層7が積層された追記型光ディスクにおいて、結晶化補助層5と反射層7との間に、第2の保護層6を設けるようにしていることにより、相変化記録方式を用いた追記型光ディスクにおいて、耐腐食性を向上させることができるとともに、第2の保護層6の膜厚を変化させることにより、記録感度の制御を行うことが可能になる。したがって、高い信頼性を有する追記型光ディスクを得ることができる。

【0067】また、この一実施形態による追記型光ディスク1の他の例としては、図8に示すように、ディスク基板2の一主面2a上に、第1の保護層3、結晶化補助層5、相変化記録層4、第2の保護層6、反射層7および紫外線硬化樹脂層8を順次積膜して構成することも可能である。そして、このように構成された追記型光ディスク1においても、上述の一実施形態におけると同様の効果を得ることができることが確認された。

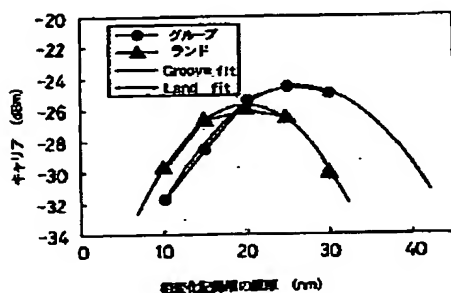
【0068】以上、この発明の一実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0069】例えば、上述の実施形態において挙げた数値、材料はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる数値、材料を用いてもよい。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、ディスク基板上に、第1の保護層が設けられ、第1

【図2】



の保護層上に相変化記録層と結晶化補助層とを少なくとも積層した積層膜が設けられ、積層膜上に反射層が設けられた追記型光学記録媒体において、積層膜と反射層との間に第2の保護層を設けるようにしていることにより、耐腐食性が向上させることができるとともに、記録感度を制御することができ、高い信頼性を有する追記型光学記録媒体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による追記型光ディスクを示す断面図である。

【図2】この発明の一実施形態による追記型光ディスクにおける記録特性の、相変化記録層の膜厚依存性を示すグラフである。

【図3】この発明の一実施形態による追記型光ディスクにおける反射率の相変化記録層膜厚依存性を示すグラフである。

【図4】この発明の一実施形態による追記型光ディスクにおける反射率の、第2の保護層膜厚依存性を示すグラフである。

【図5】この発明による追記型光学記録媒体における相変化記録層の好適な組成を示す三角グラフである。

【図6】この発明による追記型光学記録媒体における相変化記録層の好適な組成を示す三角グラフである。

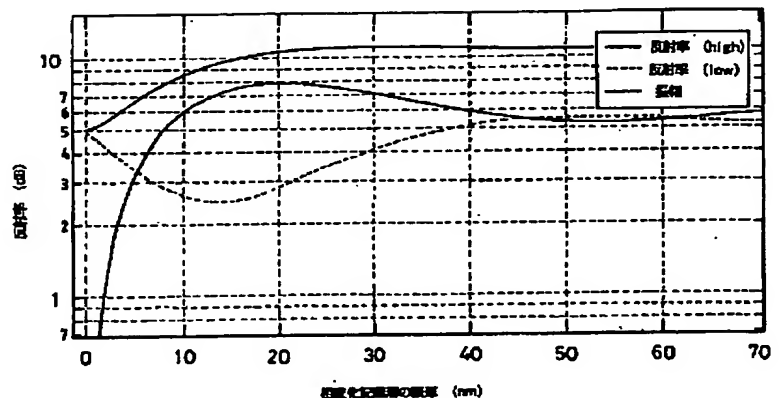
【図7】この発明による追記型光学記録媒体における相変化記録層の好適な組成を示す三角グラフである。

【図8】この発明による追記型光学記録媒体の他の例を示す断面図である。

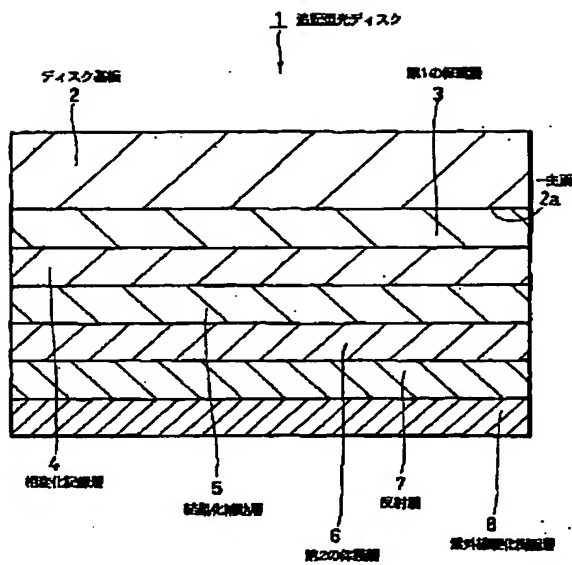
【符号の説明】

1・・・追記型光ディスク、2・・・ディスク基板、2a・・・一主面、3・・・第1の保護層、4・・・相変化記録層、5・・・結晶化補助層、6・・・第2の保護層、7・・・反射層、8・・・紫外線硬化樹脂層

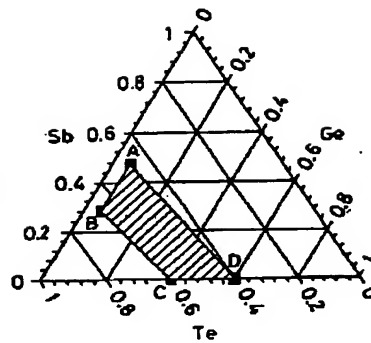
【図3】



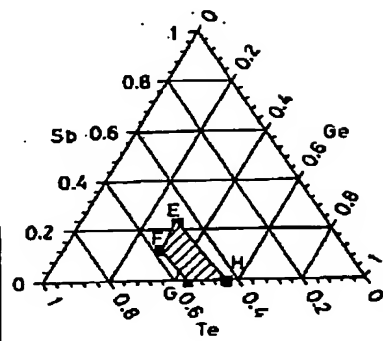
【図1】



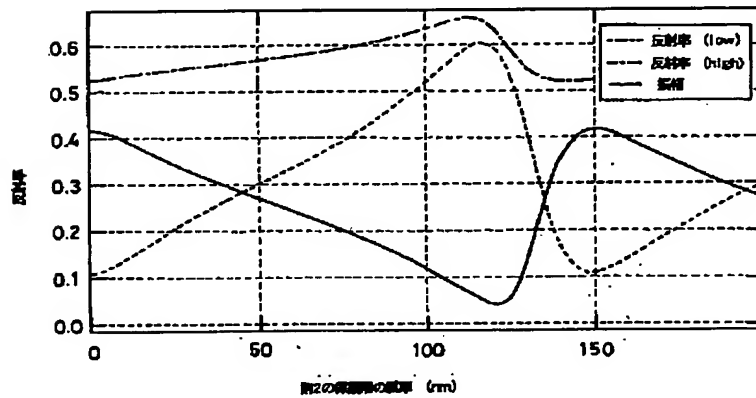
【図5】



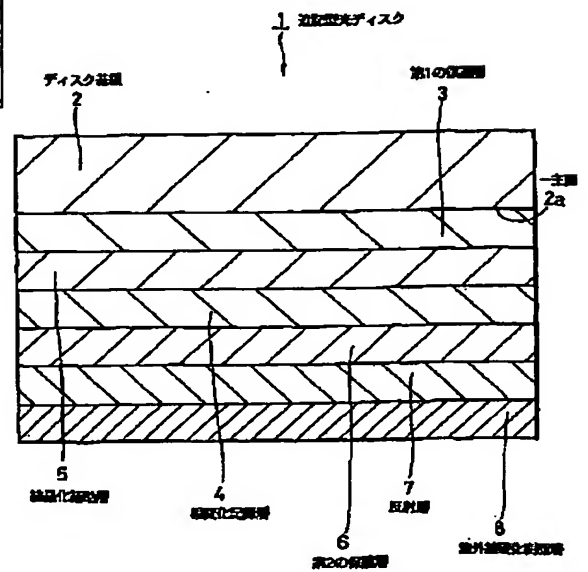
【図6】



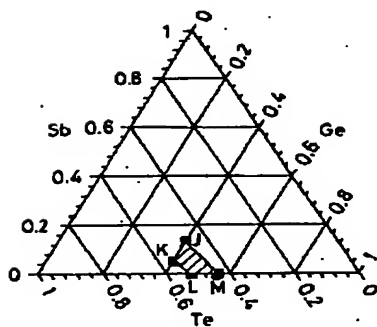
【図4】



【図8】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成12年11月10日（2000. 11. 10）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ディスク基板上に第1の保護層が設けられ、

上記第1の保護層上に、相変化により情報信号を記録可能に構成された相変化記録層と結晶化補助層とが少なくとも積層された積層膜が設けられ、

上記積層膜上に、反射層が設けられ、

上記情報信号の記録が追記的に行われる追記型光学記録媒体において、

少なくとも、上記積層膜と上記反射層との間に、第2の保護層が設けられていることを特徴とする追記型光学記録媒体。

【請求項2】 上記第1の保護層上に、上記相変化記録層と上記結晶化補助層とが順次積層され、上記結晶化補助層に接しつつ上記第2の保護層が設けられていることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項3】 上記第1の保護層上に、上記結晶化補助層と上記相変化記録層とが順次積層され、上記相変化記録層に接しつつ上記第2の保護層が設けられていることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項4】 上記第2の保護層が、誘電体からなることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項5】 上記第2の保護層の膜厚が1nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項6】 上記相変化記録層がGeTe系合金またはGeSbTe系合金からなることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項7】 上記相変化記録層の膜厚が10nm以上40nm以下であることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項8】 上記第1の保護層の膜厚が200nm以下であることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項9】 上記結晶化補助層が、SnTe合金、SnSe合金、PbSe合金、PbTe合金、Bi₂Te₃

およびSb₂Te₃からなる群より選ばれた少なくとも1種類の化合物を主成分として含む材料からなることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項10】 上記結晶化補助層の膜厚が2nm以上50nm以下であることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項11】 上記反射層の膜厚が20nm以上100nm以下であることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【請求項12】 上記ディスク基板上の上記反射層表面に、合成樹脂からなる層が設けられていることを特徴とする請求項1記載の追記型光学記録媒体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】この発明において、典型的には、第1の保護層上に、相変化記録層と結晶化補助層とが順次積層され、結晶化補助層に接しつつ第2の保護層が設けられている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】この発明において、典型的には、第1の保護層上に、結晶化補助層と相変化記録層とが順次積層され、相変化記録層に接しつつ第2の保護層が設けられている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】この発明において、具体的には、相変化記録層の材料としては、Ge-Te、Te-Sb、Te-Ge-Sb、Te-Ge-Sb-Pd、Te-Ge-Sb-Cr、Te-Ge-Sb-Bi、Te-Ge-Sn-O、Te-Ge-Sb-Se、Te-Ge-Sn-Au、In-Sb-Te、In-Sb-Se、Te-Ge-Sb-Sn、In-Sb-Te-Ag、In-Se、Te-Biなどを用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 5	G 1 1 B 7/24	5 3 5 G
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	X
(72) 発明者 大和田 克也		F ターム (参考)	2H111 EA03 EA12 EA23 EA33 EA40
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ			FA01 FA12 FA14 FA23 FB05
一株式会社内			FB09 FB12
(72) 発明者 古谷 一之			5D029 HA04 JA01 JB03 JB05 JB17
静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業			JB35 LA13 LB01 LB02 LB07
株式会社内			